

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-222650

(43) Date of publication of application : 09.08.2002

(51) Int.CI. H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21) Application number : 2001-017141 (71) Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

HITACHI LTD

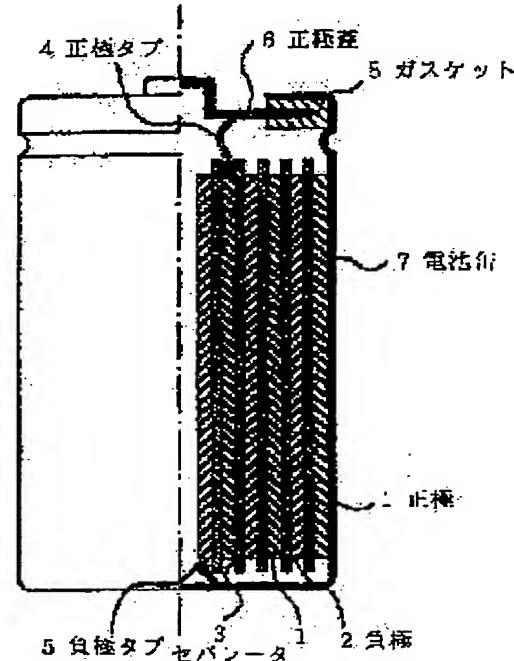
(22) Date of filing : 25.01.2001 (72) Inventor : TAKEI KOICHI  
HONBOU HIDETOSHI

(54) BLACK LEAD NATURE PARTICLE FOR NEGATIVE ELECTRODE OF NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING PROCESS, NEGATIVE ELECTRODE OF THE NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY AND THE NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode of a non-aqueous electrolytic solution secondary battery and its manufacturing process, the negative electrode of the non-aqueous electrolysis liquid secondary battery which uses the black lead nature particles, and the non-aqueous electrolytic solution secondary battery, which excel in electrode-applying workability and electrode adhesion property, have a rapid electricity-charging/discharging characteristic, have satisfactory cycle characteristics, and have small irreversible capacity.

SOLUTION: The manufacturing process of the graphite particles for the negative electrodes of the non-aqueous electrolytic solution secondary batteries, the graphite particles for the negative electrodes of the non-aqueous electrolytic solution secondary batteries manufactured with this manufacturing process, the graphite particles manufactured with the manufacturing process or the negative electrodes of the non-aqueous electrolytic solution secondary batteries using the graphite particles, and the negative electrodes of the non-aqueous electrolysis liquid secondary batteries and the non-aqueous electrolytic solution secondary-batteries having the negative electrodes, are characterized by making the graphite particles pass through a gap between two boards, which are located having the gap and one side or both sides of the board rotate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(3)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-222650  
(P2002-222650A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク <sup>*</sup> (参考)
H 01 M 4/58		H 01 M 4/58	5 H 02 9
4/02		4/02	D 5 H 05 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全9頁)

(21)出願番号	特願2001-17141(P2001-17141)	(71)出願人	000004455 日立成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成13年1月25日(2001.1.25)	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
		(72)発明者	武井 康一 茨城県日立市駄川町三丁目3番1号 日立 化成工業株式会社山崎事業所内
		(72)発明者	本郷 英利 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内

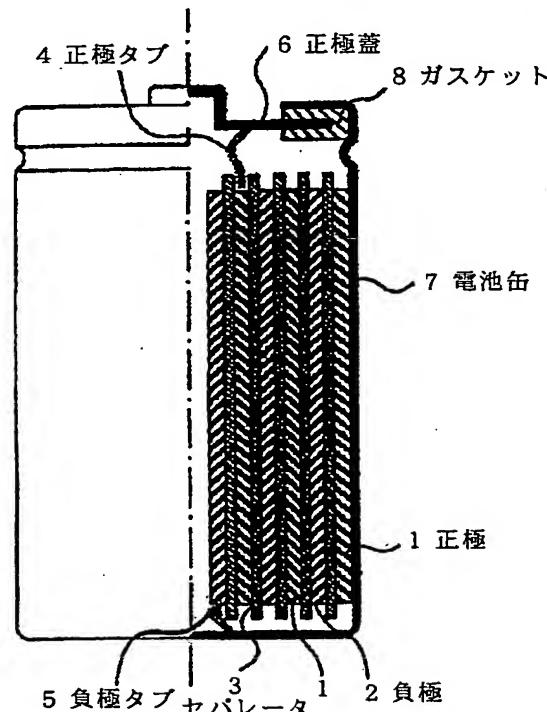
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子及びその製造法、非水電解液二次電池負極並びに非水電解液二次電池

## (57)【要約】

【課題】 電極塗工性及び電極密着性に優れ、急速充放電特性、サイクル特性が良好で、不可逆容量の小さい、非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子及びその製造法、この黒鉛質粒子を使用した非水電解液二次電池負極並びに非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 間隙をもって位置し、一方又は双方が回転する2枚の板の、前記間隙に黒鉛質粒子を通過させることを特徴とする非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法、この製造法により製造される非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子、前記の製造法で製造された黒鉛質粒子又は前記黒鉛質粒子を用いてなる非水電解液二次電池負極並びにこの負極を有してなる非水電解液二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 間隙をもって位置し、一方又は双方が回転する2枚の板の、前記間隙に黒鉛質粒子を通過させることを特徴とする非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

【請求項2】 2枚の板が、互いに逆方向に回転するものである、請求項1記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

【請求項3】 2枚の板の間隙の大きさが、通過させる黒鉛質粒子の平均粒子径の0.5～20倍である請求項1又は2記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

【請求項4】 通過させる黒鉛質粒子が、塊状の人造黒鉛である請求項1、2又は3記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

【請求項5】 通過させる黒鉛質粒子が、複数の扁平状の黒鉛質粒子が互いに非平行に集合或いは結合した構造を有し、アスペクト比が5以下であり、粒子内に空隙を有するものである請求項1、2、3又は4記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の製造法により製造される非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子。

【請求項7】 平均粒子径が10～50μm、真密度が2.2g/cm<sup>3</sup>以上、黒鉛の(002)面の面間隔d002が0.337nm未満、かさ密度が0.8g/cm<sup>3</sup>以上、比表面積が3～6m<sup>2</sup>/g、水銀圧入法で測定される細孔容積が0.1～0.5g/cm<sup>3</sup>、ラマンスペクトルの1580cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度(I1580)に対する1340cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度(I1340)の比(I1340/I1580)が0.1～0.4、XPSで測定される表面酸素濃度が1.0～3.0atm%である請求項6記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子。

【請求項8】 請求項1、2、3、4若しくは5記載の製造法で製造された黒鉛質粒子又は請求項6若しくは7記載の黒鉛質粒子を用いてなる非水電解液二次電池負極。

【請求項9】 請求項8記載の負極を有してなる非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子及びその製造法、得られる黒鉛質粒子を用いた非水電解液二次電池及びその負極に関する。更に詳しくは、ポータブル電子機器、電気自動車、電力貯蔵用等に用いるのに好適な、急速充放電特性、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池とそれを得るための負極、負極用黒鉛質粒子、その製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来黒鉛質粒子は、例えば天然黒鉛質粒

子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛質粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛質粒子、これらを粉碎した黒鉛質粒子などがある。これらの粒子は、有機系接着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウムイオン二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭62-23433号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛質粒子及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛質粒子は、c軸方向の結晶の層間の結合力が結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比の大きい、いわゆる鱗状の黒鉛質粒子となる。この鱗状の黒鉛質粒子は、アスペクト比が大きいため、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製した時に鱗状の黒鉛質粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛質粒子へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するc軸方向の歪みにより電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、急速充放電特性が悪くなる傾向がある。

【0004】さらに、アスペクト比の大きな鱗状の黒鉛質粒子は比表面積が大きいため、集電体との密着性が悪く、多くのバインダが必要となる問題点がある。集電体との密着性が悪いと集電効果が低下し、放電容量、急速充放電特性、サイクル特性等が低下する問題がある。また、比表面積が大きな鱗状黒鉛質粒子は、これを用いたリチウムイオン二次電池の第一回サイクル目の不可逆容量が大きいという問題がある。さらに、比表面積の大きな鱗状黒鉛質粒子は、リチウムを吸蔵した状態での熱安定性が低く、リチウムイオン二次電池用負極材料として用いた場合、安全性に問題がある。そこで、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量を改善できる黒鉛質粒子が要求されている。

【0005】上記の要求を解決するものとして、偏平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛質粒子が提案されている(特開平10-158005号公報等)。このような黒鉛質粒子は、急速充放電特性、サイクル特性、第一回サイクル目の不可逆容量に優れ、リチウムイオン二次電池に好適に使用できるものである。しかしながら、当黒鉛質粒子は、その大きな細孔容積のため電極塗工性、電極密着性等で改善の余地があり、また不可逆容量の一層の低減、放電容量の向上が求められている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電極塗工性及び電極密着性に優れ、急速充放電特性、サイクル特性が良好で、不可逆容量の小さい、非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子及びその製造法、この黒鉛質粒子を使用

した非水電解液二次電池負極並びに非水電解液二次電池を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、次の各項に記載されるものに関する。

(1) 間隙をもって位置し、一方又は双方が回転する2枚の板の、前記間隙に黒鉛質粒子を通過させることを特徴とする非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

(2) 2枚の板が、互いに逆方向に回転するものである、前記(1)記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

(3) 2枚の板の間隙の大きさが、通過させる黒鉛質粒子の平均粒子径の0.5～20倍である前記(1)又は(2)記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

【0008】(4) 通過させる黒鉛質粒子が、塊状の人造黒鉛である前記(1)、(2)又は(3)記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

(5) 通過させる黒鉛質粒子が、複数の扁平状の黒鉛質粒子が互いに非平行に集合或いは結合した構造を有し、アスペクト比が5以下であり、粒子内に空隙を有するものである前記(1)、(2)、(3)又は(4)記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法。

【0009】(6) 前記(1)、(2)、(3)、(4)又は(5)に記載の製造法により製造される非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子。

(7) 平均粒子径が1.0～5.0μm、真密度が2.2g/cm<sup>3</sup>以上、黒鉛の(002)面の面間隔d002が0.337nm未満、かさ密度が0.8g/cm<sup>3</sup>以上、比表面積が3～6m<sup>2</sup>/g、水銀圧入法で測定される細孔容積が0.1～0.5g/cm<sup>3</sup>、ラマンスペクトルの1580cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度(I1580)に対する1340cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度(I1340)の比(I1340/I1580)が0.1～0.4、XPSで測定される表面酸素濃度が1.0～3.0atm%である前記(6)記載の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子。

【0010】(8) 前記(1)、(2)、(3)、(4)若しくは(5)記載の製造法で製造された黒鉛質粒子又は前記(6)若しくは(7)記載の黒鉛質粒子を用いてなる非水電解液二次電池負極。

(9) 前記(8)記載の負極を有してなる非水電解液二次電池。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子は、間隙をもって位置し、一方又は双方が回転する2枚の板の、前記間隙に黒鉛質粒子を通過させることによって製造される。2枚の板中、一方のみが回転し、他方は固定されていても良い。なかでも、2枚の板が、互いに逆方向に回転するの間隙を通過させること

が好ましい。

【0012】本発明の製造法においては、このような構造を有する装置を使用すればよく、2枚の板の材質は特に制限されないが、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素等のセラニックスが処理した黒鉛質粒子への不純物汚染が少ないという点で好ましい。前記装置としては、例えば、2枚の板として、間隔を自由に調整できる上下2枚のグラインダーによって構成された石臼形式の摩碎装置であって、試料が、例えば遠心力によって、上下グラインダーの間隙に送り込まれ、そこで生じる圧縮、剪断、転がり摩擦などにより摩碎処理される構造を有するものを使用することが好ましい。

【0013】このような構造を有する装置の市販品としては、(株)グローエンジニアリング製石臼式粉碎機(グローミル)、中央化工機商事(株)製プレマックス、増幸産業(株)製スーパーマスコロイダー、セレンディピター等が挙げられる。

【0014】本発明の製造法において、2枚の板の間隙は処理する黒鉛質粒子の平均粒子径の0.5～20倍の範囲とすることが好ましい。なお、ここで平均粒子径はレーザー光散乱法を利用した粒子径分布測定装置(例えば、(株)島津製作所製SALD-3000)により測定することができる。

【0015】この板間の間隙の大きさは、上下の板(例えばグラインダー)の間のクリアランスとして制御され、上下の板が軽く接触する点を0として任意に設定することができる。板間の間隙の大きさが平均粒子径の0.5倍未満である場合、粒子の微細化が生じ、不可逆容量が増加する傾向がある。一方、板間のギャップが平均粒子径の20倍を超えると、処理効果が低下する傾向がある。

【0016】間隙をもって位置し、一方又は双方が回転する2枚の板の、前記間隙に黒鉛質粒子を通過させる際の、板の回転数は回転する板間の間隙、板の大きさ(直径)と共に黒鉛質粒子の処理速度に影響を及ぼし、回転数が増加すると処理速度が増加する。本発明では、この回転数に関しては特に制限しないが、板形状を円盤とした場合の外周線速度が30m/sec～120m/secとすることが好ましい。外周線速度が低い場合には処理速度が低下し、処理効率が低下する傾向がある。

【0017】間隙をもって位置し、一方又は双方が回転する2枚の板の間隙に黒鉛質粒子を通過させる本発明の処理は、1回又は複数回行うことができる。処理を二回以上行うことにより、一回のみの場合と比較してより高いかさ密度が得られる。この場合、処理条件(間隙をもって位置し、一方又は双方が回転する2枚の板の間隙の大きさ、板の回転数、原料供給速度等)は、直前の処理の条件と同じでも、異なっていてもよい。

【0018】本発明の製造法は、乾式法及び湿式法いずれの方法でも可能である。ここで乾式法とは、黒鉛質粒

子をそのまま一方又は双方が回転する2枚の板間の間隙を通過させるものであり、一方、湿式法は適當な分散媒中に分散させた黒鉛質粒子を処理するものである。湿式法では処理後に分散媒黒鉛質粒子を分離する操作が必要となる。分散媒としては水、アルコール等の有機溶剤を用いることができる。より高いかさ密度が得られ、その結果としてより良好な電極塗工性、電極密着性、不可逆容量、放電容量が得られる、また分散媒への黒鉛質粒子の分散工程、処理後の分散媒と黒鉛質粒子との分離工程を含まないことから、製造コストが低くできるという点より、乾式が好ましい。

【0019】本発明において、前記製造法を適用する材料となる黒鉛質粒子としては、塊状の人造黒鉛であることが得られた黒鉛質粒子を用いた非水電解液二次電池の特性（サイクル性、急速充放電特性等）を高めるという点で好ましい。

【0020】また、複数の扁平状の黒鉛質粒子が互いに非平行に集合或いは結合した構造を有し、アスペクト比が5以下であり、粒子内に空隙を有する黒鉛質粒子であることがより好ましい。このような黒鉛質粒子を処理すると、粒子内の扁平状黒鉛質粒子が非平行に集合或いは結合した構造を維持したままで粒子内の空隙が減少するため、サイクル特性及び急族充放電特性が維持され、電極塗工性及び電極密着性が向上し、かつ処理により表面に非晶質炭素層が形成されるため不可逆容量が低下するという効果が得られる。

【0021】ここでアスペクト比が5以上の黒鉛質粒子を用いた場合、本発明の処理で得られる黒鉛質粒子のアスペクト比も大きくなり、その結果として非水電解液二次電池のサイクル性、急速充放電特性が低下するため好ましくない。アスペクト比は、黒鉛質粒子のSEM写真より個々の粒子の長径、短径を測定し、その比から求めることができる。このようにして任意に100個の粒子を選択して求めた比の平均値としてアスペクト比を決定することができる。

【0022】上記の複数の扁平状の黒鉛質粒子が互いに非平行に集合或いは結合した構造を有し、アスペクト比が5以下であり、粒子内に空隙を有する黒鉛質粒子は、例えば以下のようにして作製される。

【0023】即ち、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を添加して混合し、焼成、黒鉛化する。前記黒鉛化可能な骨材としては、フルードコークス、ニードルコークス等の各種コークス類が使用可能である。また、天然黒鉛や人造黒鉛などの既に黒鉛化されている骨材を使用しても良い。黒鉛化可能なバインダとしては、石炭系、石油系、人造等の各種ピッチ、タールが使用可能である。黒鉛化触媒としては、鉄、ニッケル、チタン、ホウ素等、これらの炭化物、酸化物、窒化物等が使用可能である。

【0024】黒鉛化触媒は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛

と黒鉛化可能なバインダの合計量100重量部に対して1～50重量部添加することが好ましい。1重量部未満であると黒鉛質粒子の結晶の発達が悪くなり、充放電容量が低下する傾向がある。一方、50重量部を超える、均一に混合することが困難となり、作業性が低下する傾向がある。

【0025】焼成は前記混合物が酸化し難い雰囲気で行うことが好ましく、そのような雰囲気としては、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス中、真空中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は2000℃以上が好ましく、2500℃以上であることがより好ましく、2800℃以上であることがさらに好ましい。黒鉛化の温度が2000℃未満では、黒鉛の結晶の発達が悪くなると共に、黒鉛化触媒が作製した黒鉛質粒子に残存し易くなり、いずれの場合も充放電容量が低下する傾向がある。

【0026】次に、得られた黒鉛化物を粉碎する。黒鉛化物の粉碎方法については特に制限を設けないが、ジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法を用いることができる。粉碎後の平均粒子径（メディアン径）は100μm以下が好ましく、10～50μmがさらに好ましい。ついで、これを摩碎処理に供することができる。

【0027】本発明の非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子の製造法は、上記のようにして作製された黒鉛質粒子を、前記処理に供して得られるが、その前に前記黒鉛質粒子を予め公知の冷間静水圧プレス処理してもよい。以上の方法により、最終的には、電極塗工性、電極密着性に優れ、急速充放電特性、サイクル特性が良好で不可逆容量の小さい非水電解液二次電池負極用黒鉛質粒子が得られる。

【0028】前記黒鉛質粒子は、以下に示す各特性の何れかを満たすことが好ましく、できる限り多くの特性を満たすことがより好ましく、全ての特定を満たすことが、非水系電解液二次電池負極として特に好ましい。

【0029】すなわち、平均粒子径が10～50μmであり、真密度が2.2g/cm<sup>3</sup>以上、黒鉛の(002)面の面間隔が0.337nm未満、かさ密度が0.8g/cm<sup>3</sup>以上、比表面積が3～6m<sup>2</sup>/g、水銀圧入法で測定される全細孔容積が0.1～0.5cm<sup>3</sup>/g、ラマンスペクトルの1580cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度(I1580)に対する1340cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度(I1340)の比(I1300/I1580)が0.1～0.4、XPSで測定される表面酸素濃度が1.0～3.0atm%である。

【0030】ここで、平均粒子径が50μmを超えると、電極とした場合、電極表面に凹凸が発生しやすくなり、電池での短絡の原因となることがある。一方、平均粒子径が10μm未満の場合には、比表面積が大きくなり、電池の安全性が低下する傾向がある。

【0031】また、真密度が2.2g/cm<sup>3</sup>未満又はd0

0.2が0.337nm以上の場合、非水電解液二次電池負極として、放電容量が低下する傾向がある。なお、前記かさ密度は、黒鉛質粒子を容器に入れ、粒子容積が変化しなくなるまでタップを繰り返して測定されたものをいう。本発明における処理を黒鉛質粒子に施すことによりかさ密度は増加するが、得られた黒鉛質粒子のかさ密度が0.8g/cm<sup>3</sup>未満の場合、処理による不可逆容量の低減効果が少ない。

【0032】一方、本発明における処理により黒鉛質粒子の比表面積は一般に増加する傾向がある。得られる粒子の比表面積が3m<sup>2</sup>/g未満の場合、急速充放電特性が低下する傾向があり、6m<sup>2</sup>/gを超えると電池の安全性が低下する傾向がある。

【0033】本発明における処理により、水銀圧入法で測定される全細孔容積は低下し、黒鉛質粒子は緻密化する。得られる黒鉛質粒子の水銀圧入法で測定される全細孔容積が0.1cm<sup>3</sup>/g未満の場合、急速充放電特性が低下する傾向にあり、一方0.5cm<sup>3</sup>/gを超える場合には、電極塗工性、電極密着性が悪化、不可逆容量が増加する傾向にある。

【0034】本発明の処理により、ラマンスペクトルの1580cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度（高さ）（I1580）に対する1300cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度（高さ）（I1300）の比（I1300/I1580）は増加する。1580cm<sup>-1</sup>付近のピークは高結晶性炭素（高黒鉛化炭素）により、一方1340cm<sup>-1</sup>付近のピークは非晶質炭素によるもので、I1340/I1580の増加は本発明の製造法により黒鉛質粒子に非晶質炭素が導入されたことを示す。得られる本発明の黒鉛質粒子のI1300/I1580が、0.1未満の場合、電極塗工性、電極密着性が悪化したり、不可逆容量が増加する傾向があり、一方0.4を超える場合には急速充放電特性が低下する傾向がある。

【0035】本発明の処理により、XPSによって測定される黒鉛質粒子表面の酸素濃度は増加する。これは、間隙をもって位置し、一方又は双方が回転する2枚の板の、前記間隙に黒鉛質粒子を通過させる際に、発生する熱と周囲の酸素により黒鉛質粒子表面が酸化されたると推定され、表面酸素濃度の増加は、電極ペーストの安定性、電解液との親和性、バインダーとの接着性等を向上させる効果がある。酸素濃度が1.0atm%未満ではかさ密度の低い黒鉛質粒子に見られ、電極塗工性、電極密着性が悪化、不可逆容量が増加する傾向がある。一方、酸素濃度が3.0atm%を超える場合、急速充放電特性が低下する傾向がある。

【0036】次に、非水電解液二次電池負極について説明する。前記黒鉛質粒子は、一般に、有機系接着材及び溶剤と混練して、シート状、ペレット状等の形状に形成される。有機系接着剤としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンポリマー、ブタジ

エンゴム、ステレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオノン導電性の大きな高分子化合物が使用できる。

【0037】前記イオン導電率の大きな高分子化合物としては、ポリフロロビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロヒドリン、ポリフオスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。有機系接着剤の含有量は、黒鉛質粒子と有機系接着剤との混合物100重量部に対して3～20重量部含有することが好ましい。黒鉛質粒子は、有機系接着剤及び溶剤と混練し、粘度を調整した後、例えば集電体に塗布し、該集電体と一体化して非水電解液二次電池負極とされる。集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッキなどが使用できる。一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができる。

【0038】このようにして得られた負極は、例えば、セパレータを介して正極を対向して配置し、電解液を注入することにより、非水電解液二次電池とすることができる。非水電解液二次電池の代表例としては、リチウム二次電池が挙げられる。得られる非水電解液二次電池は、従来の炭素材料を用いた非水電解液二次電池と比較して、急速充放電特性、サイクル特性に優れ、不可逆容量が小さく、安全性に優れたものとなる。

【0039】本発明における非水電解液二次電池の正極に用いられる材料は特に制限はなく、例えばLiNiO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等を単独または混合して使用することができる。電解液としては、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>等のリチウム塩を、例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤に溶解したいわゆる有機電解液を使用することができる。

【0040】セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。

【0041】なお、図1に非水電解液二次電池の一例として、円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図1に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加工された正極1と、同様に加工された負極2がポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ねあわせたものを捲回し、これを金属製等の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶（正極缶）7へ固定されている。

【0042】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

【0043】1. 原料黒鉛質粒子作製

平均粒子径が  $5 \mu\text{m}$  のコークス粉末 100 重量部、ターレピッチ 40 重量部、平均粒子径が  $48 \mu\text{m}$  の炭化珪素 25 重量部及びコールタール 20 重量部を混合し、270°Cで1時間混合した。得られた混合物を粉碎し、ペレット状に加圧成形、窒素中で 900°Cで焼成、アチソン炉を用いて 3000°Cで黒鉛化、ハンマーミルを用いて粉碎、200 mesh 標準篩を通過させ、黒鉛質粒子を作製した。得られた黒鉛質粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真によれば、この黒鉛質粒子は、偏平状の粒子が

表 1 原料黒鉛質粒子の物性値

複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。得られた黒鉛質粒子の物性値及び分析方法を表 1 に示す。なお、電極合材スラリー粘度は、電極塗工性及び電極密着性の指標として測定したもので、粘度が小さくなるほど電極塗工性及び電極密着性が改善される傾向がある。

## 【0044】

## 【表 1】

項目	値	分析方法
平均粒子径	$21.4 \mu\text{m}$	(株)島津製作所製レーザー回折粒度分布測定装置 SALD-3000 を用いて測定
アスペクト比	2.0	SEMにより任意に抽出された 100 個の粒子の長径、短径を測定し算出
真密度	2.242	ブタノール置換法にて測定
かさ密度	$0.73 \text{ g/cm}^3$	200 ml のガラス製メスシリンドラーに試料を入れタッピングし、試料容積が変化しなくなったところでの試料容積を測定し、試料重量を試料容積で除して算出
d002	0.335	製 X 線回折装置を用い、Cu-K $\alpha$ 線を Ni フィルターで単色化し、高純度シリコンを標準物質として測定
比表面積	$3.5 \text{ m}^2/\text{g}$	micromeritics 社製 ASAP 2010 を用い、液体窒素温度での窒素吸着を多点法で測定、 BET 法に従って算出
水銀圧入法による細孔容積	$0.85 \text{ cc/g}$	湯浅アイオニクス社製 オートスキャン 33 を用い、 $1.0 \sim 10.5 \text{ nm}$ の範囲の細孔容積を測定
ラマンスペクトルピーク強度比 I1300/I1500	0.09	ラマン分光分析：励起波長： $532 \text{ nm}$ レーザーパワー： $60 \text{ mW}$
酸素濃度 (atm%)	0.9	島津/Kratos 製 AXIS-165 モノクロー Al k $\alpha$ 30 ~ 150 W (15 kV, 2 ~ 10 mA) 測定面積： $0.3 \times 0.7 \text{ mm}^2$ 、定性分析 PE : 160 eV、定量分析 : 10 eV、検出器取り込み角度 : $90^\circ$ 、試料 : 充放電試験前の電極を使用
電極合材スラリー粘度	$1.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	試料にポリフル化ビニリデン(吳羽化学(株)製、#1120)を固形分で 10 重量% 添加し、全固形分濃度が 4.5 重量% になるように 1-メチル-1-プロピドンを添加、混合して作製したスラリーについて、BROOKFIELD 製 MODEL DV-III を用い、 $25^\circ\text{C}$ にて測定

## 【0045】実施例 1 ~ 4、比較例 1、2

上記黒鉛質粒子を、グラインダー G A 10-120 を装着した増幸産業(株)製マスコロイダー (MK 10-20 J) を用い、上下グラインダー間隙 (クリアランス) を上下グラインダーが軽く接触する点から  $40 \mu\text{m}$  (実施例 1)、 $80 \mu\text{m}$  (実施例 2)、 $120 \mu\text{m}$  (実施例 3) 又は  $200 \mu\text{m}$  (実施例 4) 開け、処理を行った。また、比較例として、上下グラインダークリアランスを

$10 \mu\text{m}$  (比較例 1)、 $250 \mu\text{m}$  (比較例 2) として処理を行った、なお、マスコロイダー (MK 10-20 J) の上下グラインダーの回転速度は 4500 rpm であり、黒鉛質粒子は 1 回通過させた。得られた黒鉛質粒子の物性値を表 2 及び表 3 に示す。同表には、上記処理を行わない黒鉛質粒子 (比較例 3) の値も示す。

## 【0046】

## 【表 2】

表 2 黒鉛質粒子の物性値

試 料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
上下グライダー間クリアランス(μm)	40	80	200	300
平均粒子径(μm)	19.8	20.0	21.0	21.2
アスペクト比	1.7	1.8	1.9	2.0
真密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.241	2.241	2.242	2.242
かさ密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.94	0.90	0.86	0.83
d <sub>002</sub> (nm)	0.335	0.335	0.335	0.335
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	3.8	3.7	3.7	3.6
細孔容積(cc/g)	0.18	0.22	0.30	0.32
ラマンスペクトルピーク強度比(I1300/I1500)	0.20	0.16	0.13	0.10
酸素濃度(atm%)	2.4	2.0	1.2	1.1
電極合材スラリー粘度(Pa·s)	0.50	0.60	0.80	0.95

【0047】

【表3】 黒鉛質粒子の物性値

試 料	比較例1	比較例2	比較例3
上下グライダー間クリアランス(μm)	5	500	無処理
平均粒子径(μm)	10.2	21.3	21.4
アスペクト比	1.5	2.2	2.3
真密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.240	2.242	2.242
かさ密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.78	0.76	0.73
d <sub>002</sub> (nm)	0.335	0.335	0.335
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	6.2	3.6	3.5
細孔容積(cc/g)	0.43	0.60	0.85
ラマンスペクトルピーク強度比(I1300/I1500)	0.32	0.09	0.09
酸素濃度(atm%)	3.4	1.0	0.9
電極合材スラリー粘度(Pa·s)	1.00	1.20	1.70

【0048】得られた黒鉛質粒子について、表4に示す  
ような条件でリチウムイオン二次電池用負極としての評  
価を行った。これらの結果を表5及び表6に示す。表6  
には、本発明の処理を行っていない黒鉛質粒子について

の結果(比較例3)も示す。

【0049】

【表4】

表 4 負極としての評価条件

項目	条件
セル	2極(対極:金属リチウム)
試料重量	8mg
電極面積	2.5cm <sup>2</sup>
バインダー	ポリフルオロビニリデン (吳羽化学(株)製、#1120)、10重量%
電極合材スラリー調製溶媒	1-メチル-2-ピロリドン
乾燥条件	110°C、5時間、大気中
電解液	1M LiPF <sub>6</sub> 、エチレンカーボネート/メチルエチルカーボネート(1/1)
充電条件	定電流充電 0.2mA 定電圧充電 0V、0.02mA
放電条件	電流 0.2mA カットオフ電圧 1.5V

【0050】

【表5】  
表 5 充放電特性

充放電特性 (1サイクル目)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
充電容量 (mAh/g)	400	398	396	395
放電容量 (mAh/g)	371	368	366	363
不可逆容量 (mAh/g)	29	30	30	32
充放電効率 (%)	92.8	92.5	92.4	91.9

【0051】

【表6】  
表 6 充放電特性

充放電特性 (1サイクル目)	比較例1	比較例2	比較例3
充電容量 (mAh/g)	429	394	394
放電容量 (mAh/g)	371	359	359
不可逆容量 (mAh/g)	58	35	35
充放電効率 (%)	86.5	91.1	91.1

【0052】

【発明の効果】本発明の黒鉛質粒子を非水電解液二次電池負極材料として用いると、電極塗工性、電極密着性、不可逆容量、放電容量が改善される。従って、この負極を用いて得られる非水電解液二次電池は、高容量でかつ急速充放電特性に優れ、サイクル劣化の少ないものとなる。また、本発明の黒鉛質粒子の製造法は、基本的に連続作業が可能であるため、工程の簡略化が図れ、低コストでの黒鉛質粒子が作製可能であり、電池の低価格化に寄与できる。

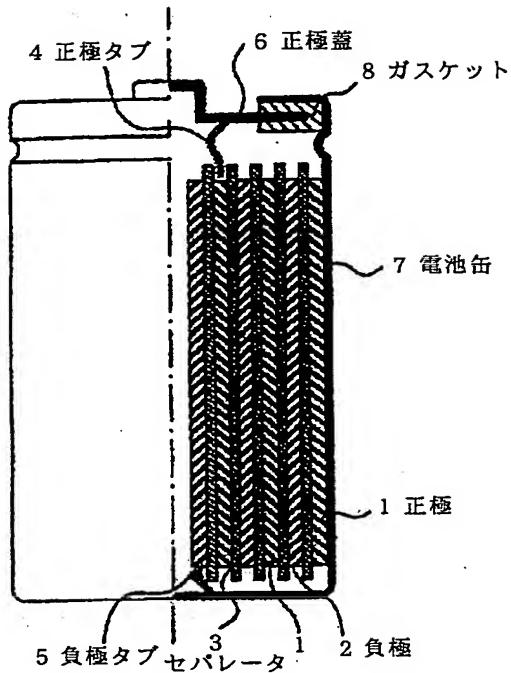
【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の非水電解液二次電池として、リチウム二次電池の一例を示す概略図である。

## 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極タブ
- 5 負極タブ
- 6 正極蓋
- 7 電池缶
- 8 ガスケット

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ14 AK03  
 AL07 AM02 AM07 BJ02 BJ14  
 CJ01 CJ30 HJ03 HJ05 HJ07  
 HJ08 HJ09 HJ13  
 5H050 AA02 AA07 AA08 AA19 BA17  
 CA08 CA09 CB08 DA03 FA17  
 GA01 GA29 GA30 HA03 HA05  
 HA07 HA08 HA09 HA13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**